

76



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA C. QUIMICAS

OBTENCION DE NAFTENATOS DE
METALES PESADOS PARA SECANTES.

TESIS PROFESIONAL

RODOLFO CASILLAS VARGAS

QUADALAJARA, JAL., AGOSTO DE 1963.

11587



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

U. A. G.

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
Incorporada a la Universidad Nacional Autónoma de México

OBTENCION DE NAFTENATOS DE
METALES PESADOS PARA SECANTES.

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a:

RODOLFO CASILLAS VARGAS

GUADALAJARA, JAL., AGOSTO DE 1963.



*Gracias Señor por permitirnos
alcanzar esta meta*

Con gratitud a mis Padres

A mis hermanos

A mi tia:
Sra. Enequina O. de Quizar

A Carmen Maria

*Con Agradecimiento al Sr. Ing.
J. Jesús Quizar Carranza
director de este trabajo*

- I INTRODUCCION.
- II GENERALIDADES.
- III METODOS GENERALES DE OBTENCION.
- IV MATERIAS PRIMAS.
- V PRUEBAS DE LABORATORIO.
- VI DISEÑO Y CALCULO DE EQUIPO.
- VII BALANCE ECONOMICO.
- VIII CONCLUSIONES.
- IX BIBLIOGRAFIA.

CAPITULO I

INTRODUCCION

Hoy día la aplicación de los naftenatos de metales pesados es de una gran importancia en la industria, debido a la utilidad que reportan al ser usados en pinturas y barnices como secantes y como aceleradores en el hule.

Los naftenatos se obtienen por la combinación de algunos ácidos cicloparafínicos, obtenidos de la destilación del petróleo con diferentes metales monovalentes o polivalentes, dependiendo del uso a que serán destinados.

Entre las sales de los ácidos nafténicos que han sido recomendadas como secantes, están los metales como el cobalto, manganeso, níquel, plomo, zinc, etc.

Los naftenatos de cobalto y zinc, son recomendados desde el año 1922 y aún se recomiendan como más eficientes que los resinatos y linoleatos, proponiéndose el método de doble descomposición para su preparación.

Debido a esto, se han hecho pruebas comparativas entre oleatos y naftenatos, encontrándose que los oleatos y naftenatos, tienen solubilidades semejantes en solventes orgánicos, excepto en los oleatos de mercurio y zinc, ya que estos son insolubles en el alcohol, mientras que los naftenatos son solubles.

La solubilidad es algo que ha preocupado bastante a los investigadores y han llegado a afirmar que las granulaciones en las pinturas se reducen por la utilización de secantes nafténicos, debido a su gran solubilidad.

Otra ventaja que tienen los naftenatos es: que la solución del secante tiene mayor viscosidad y menor acidez, lo que facilita la formación de pinturas con pigmentos básicos.

Los secantes son combinaciones metálicas que agregadas a aceites secantes, aumentan la capacidad secante de éstos, o bien agregados a aceites semisecantes, los transforman en secantes.

Se han utilizado varias clases de secantes como óxidos, hidróxidos, carbonatos, boratos, linoleatos, resinas y por último los naftenatos metálicos.

Los naftenatos metálicos, tienen diferente composición según los ácidos nafténicos de que hayan sido obtenidos. Para el caso de los naftenatos no sólo es de importancia el índice de acidez (peso molecular), sino también su estructura ya que de esto dependen las propiedades físicas de los compuestos orgánicos.

Ahora bien, aunque no es posible hablar de mejores secativos, ya que los resinatos y oleatos se utilizan para otros fines diferentes de los naftenatos, si podemos dar algunas características que los hace muy ventajosos:

a).—Su alto contenido metálico. El poder secante se mide por su concentración del metal activo, o sea, el metal que está unido con el radical orgánico que sirve de base al secante; siendo los naftenatos los secantes que mayor concentración tienen de metal, mejor que los resinatos o linoleatos.

METAL	RESINATOS		LINOLEATOS		TUNGSTOS	NAFTENATOS
	FUNDIDO	PRECIP.	FUNDIDO	PRECIP.		
Pb	10	21 ½	12	28	20	33
Mn	2 ½	6	2 ½	8	5	11
Co	2	6 ½	4	9	5	12 ½

El proceso de secado en los aceites no está completamente aclarado, aunque sí se sabe que el metal contenido en el secante, obra como transportador de oxígeno, provocando un doble efecto de degradación oxidativa y polimerización.

Hay que hacer notar que el radical orgánico además de servir para solubilizar el metal, tiene también efecto principalmente por lo que se refiere a la humedad y así tenemos que a iguales concentraciones de metal, los resinatos a 85C° y 15% de humedad, son mejores que los linoleatos y naftenatos, en cambio estos últimos son los adecuados para una humedad de 25% o más, independientemente de la temperatura.

b) Solubilidad. Los secantes se pueden clasificar según su solubilidad y los naftenatos son los que se disuelven a más baja temperatura y más fácilmente en el aceite de linaza. Además se disuelven perfectamente en la mayoría de los solventes volátiles sin dejar residuo y la temperatura de disolución es baja.

En la disolución en aceite de linaza para los secantes solígenos, se recomienda para el manganeso una temperatura de 140C y para el cobalto de 150C.

c) Inalterabilidad en el almacenaje. Los naftenatos no se modifican como los linoleatos, ni sufren combustiones espontáneas como el resinato de cobalto, pudiendo almacenarse en recipientes abiertos o cerrados, sin ninguna condición especial.

d) Las oluciones de naftenatos dejadas después de algún tiempo, no depositan precipitado, ni hay enturbiamiento, ni formación de geles.

El medio en que se encuentra disuelto el secante, es de gran importancia, generalmente se utiliza el aceite de linaza, pero también se utilizan otros medios. Así el naftenato de cobalto se recomienda como el mejor secante cuando se trabaja con aceite de ricino anhidro.

e) Los naftenatos dan una película de buena elasticidad y de gran resistencia a la tracción y tensión en las lacas y barnices.

f) Cuando se utilizan secantes en los barnices, pinturas o esmaltes, se nota una decoloración que se debe al contenido de metal y a la base orgánica del secante; sin embargo, los experimentos han demostrado que los resinatos y linoleatos decoloran más que los naftenatos.

g) Acortamiento de período de inducción (I.P.). El I.P., es el tiempo requerido para que un aceite secante se combine con una determinada cantidad de oxígeno.

El glicérido puro de un ácido graso no saturado, se presume tiene cero de período de inducción, comparado con el glicérido impuro en aceites secantes naturales; en el cual I.P. es atribuido a los antioxidantes naturales que no se quitaron durante el refinamiento.

Los aceites secantes tienen un I.P. más corto cuando contienen secante, que cuando no lo tienen. El secante actúa como verdadero catalizador de oxidación, promoviendo la reacción pero no entrando en ella.

Los secantes pueden combinarse con los dobles enlaces de los aceites para formar nuevos compuestos más susceptibles a oxidación; pero algunos experimentos han demostrado que este mecanismo es innecesario y probablemente no ocurra.

h) Por último en algunas ocasiones al agregar el naftenato de cobalto, no se obtiene el tiempo de secado correspondiente al metal agregado, o sea hay una disminución en el tiempo de secado; esto se debe generalmente a la presencia de agua en el pigmento, pero se vuelve a aumentar el poder secante, si después de algún tiempo de almacenado se vuelve a pasar por los molinos.

El naftenato de cobalto, es el secante más rápido que se conoce y se utiliza en el secado de barnices y esmaltes claros, como acelerador en la polimerización del hule, para tintas de imprenta, para la industria del cuero (lacas para charoles), esmaltes blancos y esmaltes para estufas.

El naftenato de manganeso se utiliza para lacas de hoja de lata, lacas doradas, para preservar estaño para barnices impermeables, en linóleo, en la industria del hule, etc.

El naftenato de aluminio preparado de los petróleos de Bakú, se usó en la manufactura de llantas durante la guerra de 1914. También se ha usado para la conservación de la madera; además se ha usado en la preparación de grasas especiales porque se mezcla mejor con el aceite mineral contenido en la grasa, que cualquier otra sal de aluminio y además no se separa al almacenarse. Se ha utilizado también en lugar del palmitato y estearato de aluminio, para dar cuerpo a aceites vegetales y animales en los cuales no interesa el aumento de cenizas.

Bajo el nombre de Napalm, se utilizó durante la última guerra un jabón de aluminio coprecipitado de ácidos nafténicos y de ácidos grasos del aceite de coco, que fue desarrollado en 1942 (Fieser y Hershberg) con el fin de preparar geles de gasolina para municiones incendiarias. Además, las sales de aluminio y metales pesados sirven como materiales aislantes, adhesivos y substitutos de barnices.

El naftenato de cobre ha sido utilizado extensamente para hacer resistentes a los hongos los costales de arena, los cordeles para barcos y otros productos de madera, algodón, yute y cáñamo. La acción fungicida se debe principalmente al cobre presente, pero se prefiere el naftenato a cualquier otra sal, porque es absorbida por la fibra en solución oleosa con mayor rapidez y facilidad que otros jabones de cobre; tiene acción repelente y es venenoso para la flora marina. El naftenato de mercurio tiene análogas propiedades que el de cobre, pero no se tiene información comercial al respecto.

Los naftenatos de cobre y fierro se han utilizado como desinfectantes de semillas, además el naftenato de cobre tratado con vapor recalentado o gases calientes a 259°C , da un pigmento verde utilizado en esmaltes. También el naftenato de cobre se ha utilizado para la impregnación de madera pero aún no ha podido competir con la creosota y el cloruro de zinc. Otra aplicación de los naftenatos consiste en formar parte de lubricantes especiales donde se requieren presiones muy elevadas. Por ejemplo en el engranaje "hipoide" del eje trasero de un automóvil donde la presión puede alcanzar el elevado valor de $28,000 \text{ Kg./cm}^2$.

Uno de los tipos más usados de lubricantes son el azufre y el naftenato de plomo; se supone que el verdadero lubricante es el SPb que se forma. Otro de estos lubricantes se prepara con una mezcla de grafito, aceite de petróleo y naftenato de aluminio; en este caso, la función del jabón de aluminio estriba en actuar como emulsificante del grafito que es insoluble en aceite, manteniéndolo en un estado de fina dispersión.

El naftenato de zinc también se ha utilizado en la preservación de maderas.

El naftenato de cerio se utiliza como secante aunque no en pinturas blancas porque cambia de color con la valencia. La sal de zirconio se utiliza como ingrediente en barnices de alfarería y esmaltes.

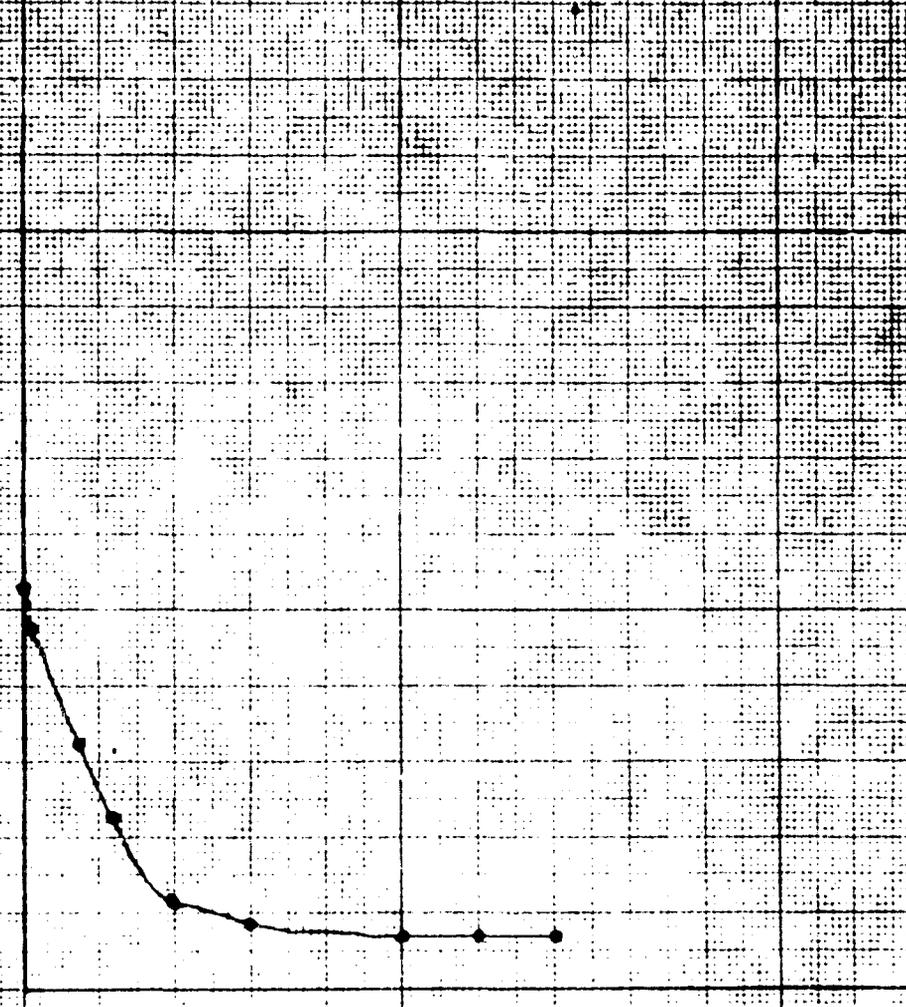
También los naftenatos de cromo, arsénico y antimonio, se han utilizado en la industria en diferentes formas.

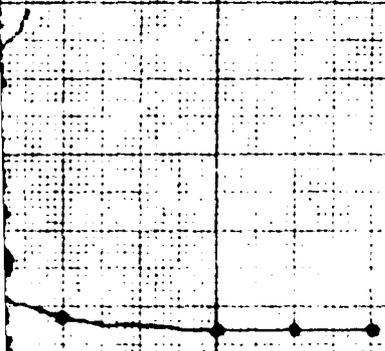
TIEMPO DE SECADO EN HORAS

72
70
68
66
64
62

0 .2 4 .6 % de metal

Efecta catalitico del litargirio sobre el
secado del aceite Tung.





4 .5 % de metal

catalitico del litargirio sobre el
aceite Tung

CAPITULO II

GENERALIDADES

Acción de los secantes.

La acción de los secantes ha sido atribuida a cambios de valencia en estos compuestos. Ha sido probado que el secante absorbe oxígeno del aire pasando a un estado de valencia alto; subsecuentemente el oxígeno es absorbido por el aceite secante y el secativo vuelve a su estado de baja valencia; este ciclo es repetido hasta que el aceite secante ha sido saturado con oxígeno.

Para ser aceptable un metal en secantes debe, como regla, tener dos o más clases de óxidos y sales, la más baja de las cuales respecto a la valencia es la más estable. Los cambios de valencia pueden ser observados en algunos metales como cobalto, manganeso y cerio, por la variación en el color del secante; pero en el caso del plomo, como no hay cambio de color con el cambio de valencia, esto no es posible.

La actividad del metal es función de su posición en la tabla periódica: cobalto, manganeso, níquel, cerio, plomo, cromo, fierro y uranio; todos son metales que forman dos óxidos, de los cuales el alto es menos estable.

Es necesario, para una buena acción de secado, que el metal esté presente en el aceite en verdadera solución; si solamente hay una fina dispersión, ellos tenderán a entrar dentro de la solución y el proceso se retarda, como cuando se usan metales coloidales.

Los jabones metálicos, son compuestos fuertemente polares y muestran una tendencia pronunciada a la formación de complejos o bien, tienen una acción dispersante hacia muchos agregados coloidales.

Los secantes pueden ser considerados por su alta polaridad como capaces de orientar las moléculas de aceite, así que la gelificación ocurre realmente; pero deben tener estabilidad ante los antioxidantes.

La presencia de grupos fenólicos libres no disminuyen el poder de secado.

Se obtiene mayor eficiencia a mayor pureza, así que el ácido que lleve el metal deberá ser altamente puro.

Impurezas y efectos: Los naftenatos altos en fenoles alquílicos (impureza natural), dan secantes más pobres que los de los ácidos puros, además los ácidos impuros manchan la película.

La temperatura no afecta gran cosa a los secantes de plomo; la humedad retarda la acción del secado y la luz lo acelera.

Por otro lado, la teoría de la acción de los secantes ha sido explicada como un fenómeno coloidal; las partículas de secado son coloides en magnitud. De acuerdo con la ley de Welzel que dice: mientras mayor sea la superficie absoluta presente, el cambio químico y la reacción de secado, ocurrirán rápidamente en la superficie de los secantes, porque su área de superficie absoluta es grande.

La acción diferencial de un secante de plomo y uno conteniendo cobalto o manganeso, es explicada por referencia a la teoría de orientación de las superficies moleculares en un líquido orgánico. Los secantes de plomo tienden a causar una lenta formación de película y un final completamente endurecido, mientras el otro secado no muestra ninguna acción en ningún tiempo apreciable y entonces endurece rápidamente la superficie de la película, dejando las porciones inferiores pegajosas. Refiriéndonos a la teoría de orientación, debe observarse que las moléculas se arreglan ellas mismas, así que las porciones más activas tienden hacia la fase líquida.

Adicionando un secante de manganeso o cobalto, la tensión superficial de la pintura se eleva lentamente, pero cuando se usan compuestos de plomo hay una depresión en la tensión. Se puede suponer que los secantes se distribuyen uniformemente a través del aceite, cuyas tintas contienen manganeso o cobalto como secantes, no estando de ningún modo los jabones metálicos en la superficie de la película. El secante de plomo en las tintas, por otro lado, está contenido en pequeña cantidad en la superficie de la película.

Cuando estas películas son expuestas al aire, exhiben diferentes propiedades de secado. Las películas conteniendo secantes de cobalto y manganeso tienen en la superficie un lecho en fila de moléculas inactivas, así que primero transcurre un período substancial de tiempo antes que el oxígeno de la atmósfera pueda penetrar y reaccionar con la tinta. Cuando el material metálico es obtenido finamente dividido, la adsorción del oxígeno es rápida, gracias al gran poder adsorbente de estos dos metales. De esta manera el secado ocurre rápidamente, pero sólo cerca de la superficie de la película y ya que el plomo está cerca de esta cutícula de tinta la adsorción es iniciada de inmediato, pero el proceso es gradual dando como resultado una oxidación más uniforme a través de la película. En el secado, sin embargo, algo del jabón de plomo es forzado hacia la superficie impartiendo un aspecto punteado a la cutícula endurecida de la pintura.

Los cambios de valencia ocurren más lentamente con secantes de manganeso que con jabones de cobalto y ésta es probablemente la razón de la mejor acción de este último, con lo cual es más eficiente el secativo. El hecho es que el plomo favorece en el transcurso del secado como se observó antes y probablemente origina una polimerización directa a la vez que oxida, atribuyéndosele esta habilidad para unir él mismo el doble enlace. El hierro favorece el secado solamente a elevadas temperaturas; el cerio es muy eficiente pero demasiado caro originando además cambios de color, por lo cual su uso es muy limitado.

La adición de combinaciones de secantes se ha probado con muchas ventajas. Las mezclas de cobalto, manganeso y plomo tienen mejores propiedades que cualquier compuesto sólo; los secantes de plomo y cobalto, por ejemplo, combinan la rápida oxidación de este último con el secado a fondo del primero. En algunos casos la combinación de secado puede prepararse por mezcla de los secantes separadamente y calentando luego la mezcla. Una mezcla de naftenato de plomo-manganeso se asegura por una incorporación del naftenato de manganeso dentro de la sal de plomo del mismo ácido. La temperatura de la sal de plomo se mantiene entre 120 y 205 C° durante la adición.

Se ha observado que ciertos metales no teniendo un efecto secante propio, son capaces de reemplazar al plomo en estas combinaciones; el zinc, particularmente, pero también el calcio, el manganeso, el aluminio, el fierro y el torio muestran este fenómeno.

Extensas experiencias han demostrado que la relación óptima de las combinaciones de secantes varía con la temperatura.

La acción de la catálisis también depende en ciertos grados del radical ácido y de la solubilidad, que cuando es mejor, proviene más rápidamente la acción del secado.

Los naftenatos son mejores que los resinatos o los linoleatos, pues debido a su estructura de composición cíclica saturada, se disuelven más fácilmente en los aceites. La mayor uniformidad en el contenido metálico y la permanencia de la solubilidad, se mencionan como ventajas del secante nafténico, pero un exceso de naftenato da un efecto de plasticidad, originando películas de pobre rendimiento. Hay algunos compuestos como el cobalto-beta-nitroso-alfa-naftol, que son muy solubles pero no secantes.

Los pigmentos pueden influenciar física y químicamente la acción catalítica. El principal origen físico es la adsorción, la cual se observa principalmente sobre carbones negros, demandando la acción del secante en mayor cantidad que las usuales. Los pigmentos preparados por el proceso acetato retardan el secado como los obtenidos por el

método del nitrato, porque es imposible quitar enteramente el ácido acético libre. Un efecto similar ocurre con los secantes obtenidos con acetatos de metales. Las pequeñas cantidades de ácido acético retardan el secado. El estado de valencia de la catálisis puede ser influenciado por los pigmentos: el óxido de zinc, como agente reductor, el óxido de titanio como oxidante. Los pigmentos de plomo algunas veces actúan por sí como secantes con cierta extensión; las tintas de aluminio con colorante requieren cantidades considerables de cobalto.

Los secativos comunmente son de un color obscuro y después de su adición oscurecen ligeramente al barniz. Hay muy poca diferencia en este punto entre los diversos secantes, pero la decoloración generalmente no es muy importante mientras se añadan solamente pequeñas cantidades.

Concentración de los secantes:

Han surgido muchas discusiones en este punto; si bien es cierto que es mejor la mezcla de secantes que los aplicados simplemente, las relaciones exactas son desconocidas y aquí habla la experiencia.

La cantidad excesiva de secantes va en detrimento de la calidad de la pintura causando picoteado, arrugado y costras, particularmente con cobalto, pero por adición de zinc esto puede ser eliminado presumiblemente por una reducción de la tensión superficial.

El radical ácido de la catálisis (naftenatos) tiene poco efecto. Por experiencias las cantidades de secativos más ventajosas son las conocidas por los usos y las relaciones de combinación en el aceite de linaza, son sin base científica. Se recomienda (Winiker) una relación de 7.5 partes de plomo por 1 de manganeso, siendo ésta la mejor proporción para obtener la mayor velocidad de secado. Si es necesario guardar baja la concentración del secante, se recomienda una proporción de 6 a 1. El plomo-cobalto se reporta en su mejor rendimiento con la relación de 5 a 1. Si se añade menos cobalto, el tiempo de secado disminuye considerablemente. Para una acción rápida, una proporción de plomo-manganeso-cobalto en relación de 0.5: 0.05: 0.1, es recomendable; secando aproximadamente en 1.75 horas.

Si es necesario añadir una gran cantidad de secante, son preferibles los resيناتos, con mejor resultado si se usa la relación de 0.5:1% de cobalto. El aceite oitísica, también requiere más secador cuando está sirviendo de sustituto al aceite tung: en este caso, una combinación de plomo y cobalto se considera lo mejor. Para estos casos es necesario investigar la miscibilidad correcta en cada caso, así como la dosificación.

Se sugiere una unidad de secado llamada "aridyne" que se define como el poder de secado equivalente a 0.064 onzas de plomo/galón. Un líquido secante que contiene 6.4 onzas de aceite soluble de plomo por galón, deberá ser lamado 100 de prueba sobre esta base. Sin embargo, el establecimiento del valor aridyne en el poder de secado del aceite de linaza, ofrece dificultades considerables y actualmente no existe una estandarización real.

Como ya se dijo, la relación de absorción del oxígeno del aire por el aceite de lino, tung, y otros aceites secantes, se aumenta por la presencia de ciertos metales, notablemente por el Co, Pb y Mn y en menor grado por otros metales.

La cantidad absorbida es la misma, alrededor del 15%. La acción todavía continúa después del endurecimiento.

Las sales de plomo tienen la desventaja de producir un color negro, que modifica un poco el color de la pintura de la cual forma parte, pero con el uso de los naftenatos, este efecto es casi despreciable. La película producida por el plomo es intermedia en dureza entre el cobalto y el manganeso.

El manganeso actúa diferente al plomo: forma un compuesto rosa con los glicéridos del aceite, lo cual debe tomarse muy en cuenta máxime en pinturas blancas. Los compuestos no saturados, sobre todo el tetrahidronaftaleno (tetralina), acentúa el defecto y realmente se emplea para demostrar la presencia o ausencia de secante de manganeso en pinturas blancas. El manganeso da una película muy dura y el secado no es progresivo. La mejor cantidad es de 0.1 a 0.25% del metal en el aceite de lino.

El cobalto es el metal secante más poderoso: una cantidad de 0.05 a 0.1% en peso del aceite de lino, se considera la cantidad óptima; produciendo una película suave y flexible.

Se emplea para pintura blanca solo con 8 o 10 veces su peso de plomo y forma un secante ideal combinando las buenas propiedades de ambos metales. Excepcionalmente se usan solos en casos especiales y últimamente gracias a los naftenatos, el Zn y el Al para producir efectos especiales.

En las combinaciones de varios metales, se puede aceptar el límite inferior de cada uno de ellos aunque muchas veces no se llegue a él.

Ejemplo: Pb; Mn; 0.5% de Pb y 0.1% de Mn pues los metales solos, varían de la siguiente manera: acción 24 horas, Pb de 0.5 a 0.6% cobalto: de 0.08 a 0.1%; manganeso: de 0.15 a 0.25%.

El metal pues, debe ser polivalente y los cambios de valencia representan la acción catalítica de los secantes. Sin embargo la polivalencia es solo un factor y no todos los metales polivalentes actúan como secantes.

Por ejemplo el cerio puede actuar como secante, mientras que el torio no es efectivo.

Los metales coloidalmente dispersos, pueden actuar como secantes pero su uso no es conveniente.

Se ha visto que los aceites semisecantes cumplen las propiedades de los aceites secantes a 165C" para 2 horas en presencia de 1/144 mol. de plomo, cobalto o manganeso para 100 gms. de aceite.

CAPITULO III

Métodos para producir naftenatos metálicos.

El objeto es producir naftenatos metálicos por combinación directa del óxido metálico con el ácido nafténico.

Es bien conocido que varios nafténicos o ácidos polimetilen-carboxílicos teniendo por fórmula general $C_n H_{(2n-1)}COOH$ se encuentran en muchos petróleos crudos, que son estables a la temperatura de la presión normal de destilación y que ellos pueden ser recuperados como la solución alcali-metálica, por tratamiento del crudo o de sus fracciones de destilación con álcalis acuosos. El ácido crudo obtenido por descomposición de las soluciones de sales de metales alcalinos, así obtenidos, son aparentemente mezclas combinadas de ácidos individuales, difíciles de aislar, pero teniendo propiedades en común de tal forma que se usan las mezclas.

Es también conocido que esta mezcla de ácidos puede ser usada en combinaciones con muchos metales para formar naftenatos metálicos y debemos suponer que se trata de mezclas de naftenatos individuales del metal en particular con el cual está combinado.

Los naftenatos de metal se pueden producir por reacción directa entre el ácido y una solución acuosa del hidróxido del metal, pero los naftenatos de metales pesados tienen invariablemente que ser producidos por doble descomposición de un naftenato de metal alcalino con una solución soluble en agua del metal, por ejemplo, por precipitación del naftenato de aluminio de una solución de naftenato de sodio, por adición de sulfato de aluminio.

Los naftenatos metálicos obtenidos de esta manera son difíciles de tratar por su consistencia gomosa o pastosa y se han encontrado muchas dificultades para librarlo de la sal alcalina metálica y de las grandes cantidades de agua. Un grado de razonable libertad de contaminación se ha obtenido solamente por caros y tediosos métodos o con presencia de suficiente agua para lavar el producto, seguido de un lento y cuidadoso secado, pudiendo haber una excesiva oxidación y por consiguiente una depreciación en el color del naftenato.

Se ha descubierto que los naftenatos de muchos de los metales pesados pueden ser preparados por combinación directa de sus óxidos u hidróxidos en los ácidos, evitando así la producción de otras sustancias que no sea agua y esta reacción puede ser conducida bajo tales condiciones como la de quitar el agua de reacción (una pequeña cantidad comparada con la usada en la precipitación húmeda) sin alterar las propiedades del naftenato. Ha sido posible la obtención de muchos metales en condición anhidra, en un estado de considerable pureza y costo reducido.

Se ha querido preparar el naftenato de calcio por solución directa de carbonato de calcio en ácidos nafténicos, pero el resultado obtenido de esta manera es insatisfactorio. El naftenato de calcio así formado, es viscoso y gomoso a elevada temperatura; el sólido pulverizado forma bolas que no se quiebran con la agitación más vigorosa y por lo tanto no permite al polvo interior reaccionar con el ácido. El resultado es que cuando se usan proporciones moleculares, el resultado final contiene una pequeñísima cantidad de naftenato de calcio, junto con mucho carbonato de calcio que no reaccionó y ácido libre. Otros óxidos e hidróxidos presentan problemas similares cuando se ponen en contacto con ácidos libres y aún con agitación mecánica.

Se ha visto que tal dificultad puede salvarse y lograr una reacción completa con la introducción a la reacción de un segundo líquido, en el cual el ácido es soluble, este líquido comienza a añadirse al óxido o hidróxido pulverizado en cantidad suficiente para humedecerlo completamente antes de la adición del ácido libre. Este procedimiento puede ser ilustrado describiendo la fabricación del naftenato de plomo a partir de ácido nafténico y óxido de plomo.

Una cantidad de óxido de plomo es pesada y colocada en un recipiente donde se pueda impartir una enérgica agitación y provisto con una chaqueta de vapor. A este polvo se le añade una proporción conveniente del antes mencionado segundo líquido, la naturaleza y la cantidad de este líquido es gobernado por el uso que se dará al naftenato de plomo.

Por ejemplo: Si el naftenato va a ser usado para dessulfurar crudos de petróleo o una de sus fracciones en una etapa de destilación, el segundo líquido será preferentemente una porción del líquido a el cual el naftenato va a ser aplicado.

Si el naftenato se destina para usarse como un constituyente en una grasa, el segundo líquido deberá ser preferentemente una porción de uno o más de los aceites lubricantes componentes dentro de la grasa.

En la fabricación del naftenato de plomo para usarse como secante en pinturas, el segundo líquido pudiera ser petróleo purificado destilado con un punto de ebullición entre 300 y 400 grados centígrados o una mezcla de cuerpos aromáticos de puntos de ebullición similares.

Las limitaciones son: que el líquido debe ser aceitoso en el sentido de no acuoso y no alcohólico; que este será realmente un humedecedor de los granos del óxido usado; deberá ser benéfico o al menos inocuo en el uso que se dará al naftenato; deberá ser un solvente para el naftenato producido y que sea al menos sustancialmente no reactivo con el óxido metálico. Los líquidos que tienen tales propiedades son referidos al término genérico de "líquidos neutrales".

La cantidad de este líquido humectante será suficiente para mojar y cubrir cada grano del óxido y el líquido será mezclado con el polvo hasta que tal resultado sea obtenido. Como una regla, el uso de una gran cantidad de este líquido debe evitarse excepto en el caso donde la reacción entre el óxido y el ácido es extremadamente enérgica, caso en el cual un exceso de líquido inerte puede ser usado para moderar la velocidad de reacción.

Un exceso obviamente será indeseable en ese caso, donde el humedecimiento por este líquido no es un constituyente completamente deseable del producto final, así por ejemplo, donde éste es deseable al fabricar un naftenato de plomo secador en forma sólida; en tal caso deberá usarse un líquido humectante de bajo punto de ebullición, para así quitarlo junto con el agua de reacción durante la etapa del calentamiento final.

La masa húmeda que puede variar en consistencia desde un polvo húmedo a una masa espesa, el ácido nafténico se añade en forma de una corriente fina y con constante intermezclado. Este proceso se continúa hasta que el ácido es uniformemente distribuido en la masa. Como una regla, esta operación es mejor conducirla a la temperatura ambiente y el mezclado tiene que continuar en forma continua durante toda la reacción. En el caso del óxido de plomo la reacción es rápida de tal forma que casi no es necesario la aplicación de calor externo, mientras otros óxidos menos reactivos como el zinc y el hierro reaccionan muy lentamente en frío.

En ningún caso se puede asegurar que la reacción sea completa por elevar la masa en el rango de temperatura de 120 a 150 grados centígrados, manteniendo esta temperatura con constante agitación hasta que el agua de reacción sea totalmente eliminada.

Una cantidad variable de espuma tomará lugar durante el calentamiento y en la etapa del secado, pero la espumosisidad es mucho más moderada por la presencia del líquido humectante. Si el producto va a ser usado en solución, como par a desulfurar aceite o como un líquido secante, debe controlarse cuidadosamente la adición de tal humectante y en el más difícil de los casos, el agua puede ser quitada por alimentación de la masa bajo calor y agitación; en caso de que el humectante sea de alta volatilidad se tendrá que añadir a la masa en agitación en forma tal, que compense al que se fuera evaporando.

Es posible de esta manera preparar naftenatos metálicos anhidros, libres de otras sales o como solución en un solvente compatible con el uso que se dará al producto o como un sólido o masa viscosa de algún óxido metálico con que reaccionará directamente el líquido secante y el ácido nafténico. Para esta prueba se puede usar, por ejemplo, monóxido de plomo, óxido o hidróxido de zinc, de calcio, de bario y magnesio, óxidos o hidróxidos ferrosos, óxidos o hidróxidos cuprosos o cúpricos, de manganeso o bióxido de manganeso, como otros tantos metales que puedan ser de utilidad.

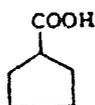
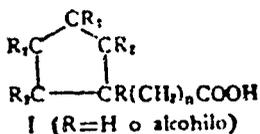
CAPITULO IV

MATERIAS PRIMAS

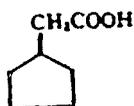
1.—Acidos Nafténicos.

Extrayendo el petróleo con álcalis y acidulando la solución alcalina, se obtiene una brea negra y viscosa a la que se denomina ácido nafténico porque los principales componentes son ácidos ciclo parafínicos derivados de constituyentes nafténicos. Las investigaciones conducidas por Maerkownicoff (1899) y por Von Brawn (1931-33) han demostrado que sólo se encuentran cantidades muy pequeñas de ácidos parafínicos, como el iso-amil-acético $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ y el palmítico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ y que las fracciones de punto de ebullición más bajo contienen ácidos C8-C12, correspondiendo a la fórmula general en que (número de grupos de metileno) es de 1 a 5. También se han encontrado ácidos cuyos análisis indican la presencia de dos y tres anillos. Los ácidos nafténicos II-IV fueron aislados por Nenitzescu (1938) y los ácidos V-VII han sido aislados y caracterizados por un grupo de la Universidad de Tejas. Dos de ellos son derivados del ciclohexano, lo cual demuestra que los ácidos nafténicos no pertenecen exclusivamente a la serie ciclo pentánica. Análisis de las fracciones de ácidos nafténicos de alto punto de ebullición, así como los aceites lubricantes, indican que contienen ácidos monobásicos entre 14 y 19 átomos de carbono y con un promedio de 2.6 anillos.

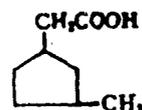
Los ácidos nafténicos se encuentran en cantidades mayores al 2% en los crudos de Rusia, Rumanía y Polonia y en los petróleos americanos en cantidades entre .1 a .3%. No obstante, como la extracción de petróleo con álcalis se ha convertido ya en una operación rutinaria de la refinación, y dado el gran volumen de producción en los Estados Unidos, los ácidos nafténicos han llegado a estar disponibles en gran cantidad para usos técnicos. Los crudos se dividen en tres bases: asfáltica, parafínica y nafténica; siendo esta última la propia para la



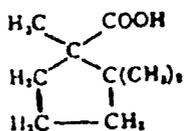
Ac. ciclopentan-carboxílico
II



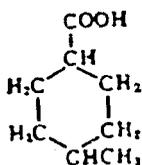
Ac. ciclopentil-acético
III



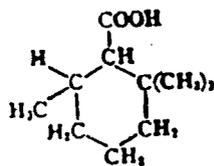
Ac. 3-metil-ciclo-pentil-acético
IV



Ac. canfonánico
(p. f. 194-195°)
V



Ac. 4-metil-ciclohexan-carboxílico
(p. f. 110-111°)
VI



Ac. 2.2.6-trimetil-ciclohexan-carboxílico
(p. f. 83°)
VII

obtención del ácido nafténico. La mezcla de ácidos nafténicos crudos, extraída con la loción alcalina, es un líquido de color muy oscuro y olor desagradable, característico. Semejante mezcla retiene una proporción nada despreciable de un aceite insoluble en los álcalis denominado "insaponificable". En ocasiones se utiliza directamente el ácido crudo pero ciertos usos comerciales requieren un grado refinado que se prepara mediante un proceso de destilación al vacío, con lo cual se reduce hasta un 8% el contenido en insaponificable y se elimina la mayor parte del color. El proceso de purificación permite recuperar un 80% del producto de partida.

El peso molecular varía entre 270-170 correspondiendo a un rango con un número de ácido de 200 a 330.

Son preferibles las fracciones de bajo peso molecular y alto número de ácido porque son más eficientes en la preparación de jabones metálicos con un alto por ciento de metal combinado, cuando se disuelven en solventes, resulta un líquido secante con bajo contenido de sólidos y baja viscosidad para una concentración de metal dada, que cuando se usa un ácido nafténico de bajo número de ácido.

Greenfield indicó que la fracción de ácido que hierve entre 280 y 300 C es la mejor para la producción de asles de Pb y Mn y los que hierven a 270 C son los mejores para las sales de Co.

Usamos para nuestros trabajos ácidos nafténicos de las clases que a continuación se explica:

Noudex Mexicana, S. A.

Punto de eb.	262 a 268 C	P. M.	180
Humedad	0.5 %		
Densidad	0.9692 gms cm ³		
Índice de neutralización	207 mg KOH gm de muestra		
Índice de saponificación	197 " " " "		
Insaponificables	7.8 %		
Color:	Café oscuro.		

ESSO INTERNATIONAL INC.

ácido Semi-Refinado: Bayonne, New Jersey

Gravedad API	12.5
Gravedad específica	.9785
% de humedad	.5
Insaponificables	7.7 %
Número de ácido	227
Color: Café oscuro.	

Acido Refinado	Elizabeth	New Jersey.
Gravedad	API	12.5
Gravedad específica		.9785
Humedad		.2 — .4 %
% insaponificables		8
Número de ácido		223-226
Color	Gardner	6/7

Los cálculos subsiguientes son con base a este último.

El óxido de plomo empleado tuvo el siguiente análisis:

Humedad	4 %
Pureza, base seca:	98.2 %
Impurezas, base seca:	1.8 %
Peso molecular:	223.21

El gas nafta empleado como solvente tuvo las siguientes constantes:

Densidad	0.775
Punto de ebullición	145 C. — 160°C

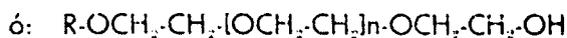
Humectante no iónico: Tergitol NPX

El tergitol no iónico NPX, un nonyl fenil polietilenglicol éter, contiene 10.5 mols de oxietileno, es un agente detergente y humectante con buenas propiedades dispersantes y emulsificantes, contiene 100 % de material activo. Es completamente miscible con agua a temperaturas bajo su punto de nublado (60-65C); pero con agua fría se hace un gel cuando la concentración de NPX es entre 40 y 60%. Es estable en presencia de ácidos, bases y sales y no se descompone a temperaturas sobre 150 C. Es compatible con jabones aniónicos, catiónicos y otros humectantes no iónicos. Es soluble en una gran variedad de alcoholes, cetonas, glicoles, eter-glicol y ésteres. Puede ser acoplado usualmente en soluciones con solventes alifáticos, minerales, animales o vegetales por el uso de agentes como el butil celosolve.

La efectividad de un humectante es función primaria de su solubilidad en el sistema considerado. Los agentes no iónicos deben sus propiedades hidrofílicas en gran parte a la presencia de grupos del tipo oxígeno-éter.

Estos grupos son capaces de enlazar hidrógeno con agua y son distribuidos a través de una considerable longitud del principal eje molecular. Tiene en agua una solubilidad inversa: son menos solubles en agua caliente que en fría. Cuando se aplica calor a una solución clara, la solución empezará a nublarse en un cierto margen de temperatura. El término "punto de nublado" es una medida de las solubilidades características del producto.

La eficiencia máxima se verifica a temperaturas justamente bajo el punto de nublado.



Propiedades del tergitol NPX empleado:

Tipo químico.—Hidrófobo: Nonil fenol; Hidrofilico: 10.5 mols de óxido de etileno.

Color: Claro.

Punto de nublado, 0.5% de solución acuosa: 60-65 C.

PH, con .1% de solución acuosa: 7.5

Punto de congelación: 5-7 C

Gravedad específica a 20C: 1.063.

Viscosidad en centistokes: 20 C.— 327, 38C.—105, 100 C° — 13.

Porcentaje óptimo de disociación electrolítica en solución ácida: 0—25%

g---100 agua	Tensión interfacial en dinas/cm a 25 C.
.10	2.6
.50	2.0
1.00	1.8

Cenizas 0.05%

P. H. con 10% de solución acuosa 5-8

Coefficiente de expansión a 55 C°: .00076

Punto de inflamación: 285°C.

Punto de ebullición: 167°C.

CAPITULO V

PARTE EXPERIMENTAL

De la forma descrita en el capítulo anterior se obtuvieron naftenatos de plomo con diferentes humectantes escogiendo al final el tergitol.

Cálculos preliminares: Usando el ácido nafténico refinado de la Esso International Inc., con un número de ácido de 223.

Un gramo de ácido necesita $.223 \cdot 56.1 = .00396$ mols de KOH o sea $.00198$ mols de óxido de plomo, por lo tanto serán necesarios $.00198 \times 223.21 = .442$ gms. de OPb al cien por ciento y $44.2/94.2 = .468$ gms. de OPb al 94.2%.

Un gramo de OPb industrial necesita $1/.468 = 2.14$ gms. de ácido, que equivalen a $2.14 \cdot .9785 = 2.18$ c.c.

Base: 1 gm. de OPb industrial.

Agua desprendida en la reacción: $18 \times .942/223.21 = .076$ gms.

Agua que lleva el OPb: $= 1 \times .04 = .04$ gms.

Agua que lleva el ácido: $2.14 \times .0035 = .0075$.

Peso de insaponificable: $2.14 \times 0.8 = 0.1712$

Peso del naftenato puro producido:

Peso del Oxido de plomo puro: 0.942 grs.

Peso del ácido nafténico $= 2.14$.

Total $\dots\dots\dots = 3.082$ gms.

Suma de agua de reacción, agua del ácido e insaponificables igual: $.2547$.

Naftenato puro: $3.082 - .2547 = 2.8273$ gms.

Un gramo de OPb, según pruebas de laboratorio necesita $.24$ gms. del humectante terxitol.

Cantidad de plomo puro $= .941 \times 207.21 / 223.21 = .875$ gms. equivalente al 30.5% obtendremos el naftenato con 24% de plomo para lo cual añadiremos un peso de .823 gms.

Pero ya existe de humectante .24 gms. y .1712 de insaponificables que dan en total .4112 gms.

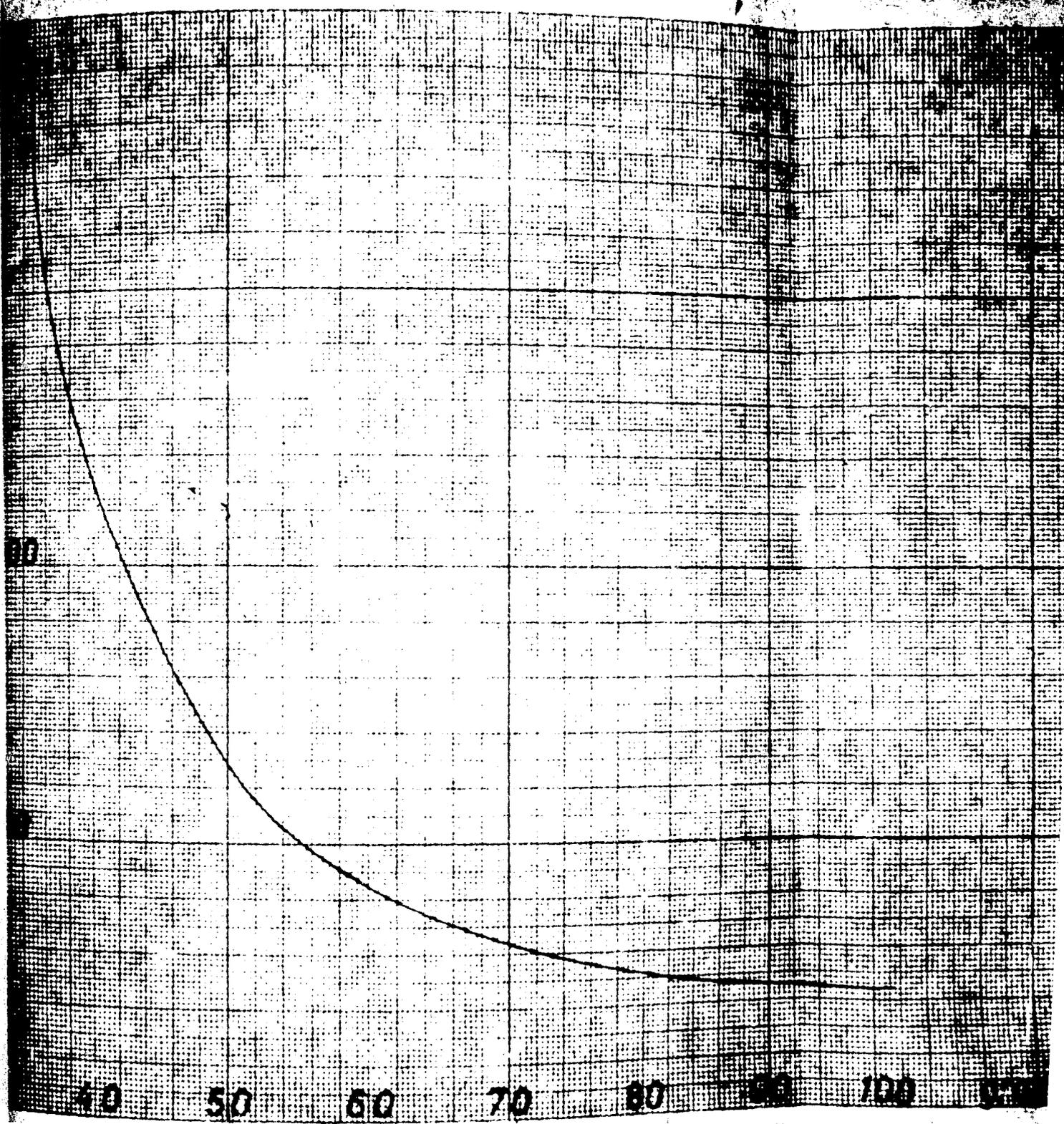
Se añadirá de solvente gas nafta una cantidad de .8230 — .4112 = .4118 gms. Por lo tanto la cantidad de naftenato producida con 24% de plomo es de 3.6503 gms.

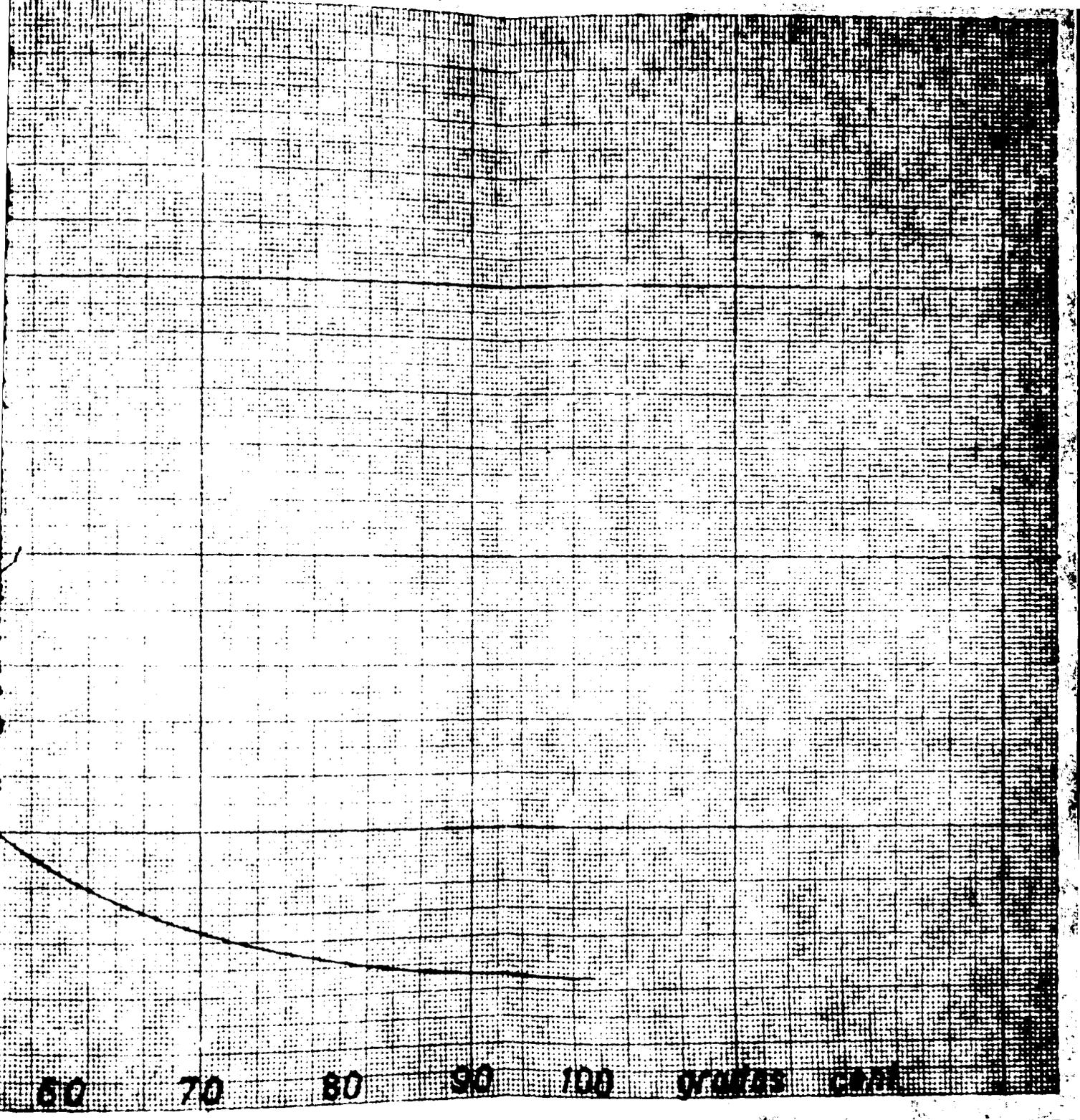
Se hizo la obtención del naftenato de plomo a partir del óxido, adicionándole el humectante tergitol NpX hasta obtener una masa uniforme; seguidamente se añadió el solvente gas nafta y luego poco a poco y con enérgica agitación el ácido nafténico. En estas condiciones la reacción se completaba en 20 minutos aproximadamente, pero debido a que el humectante con pequeñas cantidades de agua tiende a formar gel, el naftenato tenía una consistencia sumamente viscosa; para cálculos posteriores era necesario en este paso averiguar la variación de la viscosidad con la temperatura; dichos datos se obtuvieron en un viscosímetro Stormer, los cuales aparecen en la gráfica adjunta.

Una determinada cantidad del producto fué pesada y colocada en un recipiente térmicamente aislado, se le sumergió una resistencia eléctrica conocida y se procedió a calentar a voltaje constante entre 25 y 70 °C, el tiempo transcurrido fué cronometrado. El calorímetro estaba provisto de un agitador para repartir el calor uniformemente. Con estos datos y haciendo los cálculos necesarios se obtuvo para el producto un calor específico de 0.5.

La velocidad que según la experiencia verificada fué mejor para la agitación es de 4 rps.

La densidad del producto obtenida en el laboratorio es de 1.2 gms cm³. Seguidamente el naftenato se pasó a un recipiente con agitación y calentamiento en un baño de aceite con el objeto de controlar la temperatura y cuidar no se elevara de unos 105 °C y sólo eliminar el agua de reacción y a la que de por sí contenían las materias pri-





mas ya que como se hizo notar antes, el agua retarda el tiempo de secado. El naftenato tomó una mejor apariencia, ligeramente obscuro pero claro al haber eliminado el agua en suspensión.

Se hizo necesaria una filtración para quitar el polvillo que como impureza tiene el óxido de plomo y por si algo de éste no hubiere reaccionado. El naftenato se obtuvo de mejor color que los comerciales pero más viscoso.

El naftenato de plomo satisfizo los requerimientos exigidos por la ASTM para los secativos usados en pinturas.

D-600-43 limite máximo de sólido o materia en suspensión .1%.

Color: No más obscuro que una solución fresca de 1.28 gms. de dicromato de potasio con 100 cc de ácido sulfúrico de 1.84 de gravedad específica.

Miscible con 9 volúmenes de aceite de linaza crudo sin sedimento visible o cuajado en el tiempo de mezclado antes de 24 horas.

El aceite de linaza estuvo dentro de las normas de la ASTM (D-234): Sp grav. a 15°C de .931 a .936, Número de ácido máximo 4, Número de saponificación de 189 a 195, materia insaponificable máxima 1.5%, Número de Iodo (Wiis) min. 177-188. Pérdida sobre calentamiento 105-110°C Máx. 3, apariencia clara y transparente a 65°C, y el color no más obscuro que la solución standard de dicromato mencionada antes.

Debido a que un calentamiento del naftenato puede ser perjudicial al mismo, no fué posible que se recuperara el humectante (P.e. 167°C), además porque su punto de ebullición es mayor que el del solvente gas-nafta (145°C).

Se hizo el intento de obtener el naftenato de plomo sin humectante y tratando de usar para humedecer el óxido tan solo el gas nafta; pero al añadir el ácido la mezcla tendía a apelmazarse; se obtenia algo de naftenato con una vigorosa agitación después de un tiempo bastante largo, pero con un eficiencia muy pobre quedando mucho óxido y ácido sin reaccionar.

CAPITULO VI

DISEÑO Y CALCULO DE EQUIPO

Producción diaria de 200 Kg. de naftenato de Pb al 24% de metal
1 X 200

Cantidad de OPb. Industrial	<u>3.6503</u>	=	54.8 Kg.
	.24 X 200		
Cantidad de humectante	<u>3.6503</u>	=	13.16Kg.
	2.14 X 200		
Acido necesario	<u>3.6503</u>	=	117.4 Kg.
	.4118 X 200		
Gas Nafta (solventel)	<u>3.6503</u>	=	22.6 Kg.

Tot. 207.96 Kg.

Cálculo de un Molino de Bolas.

La mezcla reaccionando tiene una densidad de 1200 Kg/m³;
207.96

por tanto el espacio que ocupará es de $\frac{207.96}{1200} = .1733$ m³; volumen

que ocuparán los intersticios de las bolas y que corresponde al 38%
17.34

del volumen bruto de estas; las cuales en bruto ocuparán $\frac{17.34}{38}$

.457 m³.

Volumen real ocupado con las bolas: .4570 — .1734 = 2836 m³.

Al molino se le pondrá una carga del 40%. Así que el volumen

45.7

de este será $\frac{45.7}{40} = 1.14$ m³.

Para casos similares se recomienda usar la longitud igual a dos veces el diámetro; las dimensiones internas del cilindro serán:

$$V = \frac{\pi D^2 L}{4} \quad L = 2 D \quad V = \frac{\pi D^3}{2} \quad D = \sqrt[3]{\frac{1.14 \times 2}{\pi}} = .90 \text{ mts.}$$

$$L = 1.80 \text{ mts.}$$

$$\text{Velocidad crítica} = \frac{42.3}{\sqrt{D}} = \frac{42.3}{\sqrt{.90}} = 44.5 \text{ r. p. m.; esta velo-}$$

cidad puede aumentarse en un 5% para molinos sin aletas; así que la velocidad será $44.5 \times 1.05 = 47 \text{ r. p. m.}$

El tamaño de las bolas serán de un diámetro de 3.15 cm., de porcelana y el molino será recubierto del mismo material a fin de evitar contaminaciones.

La densidad de la porcelana es de 2410 Kg/m³. Peso de bolas: $2410 \times .2836 = 682 \text{ Kg.}$

Se usará un molino de la Casa: Equipment. Co., Denver, Col. U.S.A. de 0.915 X 1.83 m. (3 X 6 ft) con un motor de 5 H.P.

CALCULO DE UN REACTOR

Volumen necesario .1734 m³, si se da un 15% de seguridad el volumen será $.1734 \times 1.15 = .2 \text{ m}^3$.

Daremos dimensiones con una altura igual al diámetro $h = D$.

$$\text{Dimensiones: } .2 = \frac{\pi D^2 h}{4} \quad h = D \text{ luego } h = D = .635 \text{ mts}$$

$$\text{Altura del liquido} = \frac{.1734 \times 4}{.401 \pi} = .55 \text{ mts.}$$

CALCULO DEL AGITADOR

Se usarán dos paletas con una separación de $\frac{.55}{3} = .184$ mts.

Diámetro de giro $\frac{3}{4}$ del diámetro del cilindro: $\frac{.635 \times 3}{7} = .475$ mts.

Ancho de la paleta según indicación (Perry) $\frac{.475}{7} = .068 = 7$ cms.

CALCULO DE LA POTENCIA

$$P = 24 C L^3 S N^3 D^5 W^3 H^4$$

P = Potencia en Caballos de Vapor.

C = Coeficiente de potencia: $.000055 \left(\frac{L^3 N S}{Z} \right)$, gráfica

D = Diámetro del recipiente en mts. = .635.

H = Altura del líquido en mts. $\frac{.55}{2} = .275$

L = Longitud de la paleta en mts. = .475

N = Velocidad de la paleta r. p. s. = 4.

S = Densidad del líquido Kg/m³ = 1200.

W = Ancho de la paleta en mts. = .07.

Z = Viscosidad abs. $\frac{\text{Kg}}{\text{m} \cdot \text{Seg}}$ a 40 °C Z = 1200 c.p. = 1.2 $\frac{\text{Kg}}{\text{m} \cdot \text{Seg}}$

El árbol ha de estar sobre el eje central del tanque.

Substituyendo y resolviendo P = 1.37 C. V. para cada juego de paletas pero siendo dos: P = 1.37 (2) = 2.74 C. V. = 2.7 H. P.

Se recomienda bajar la potencia de un 30 a un 60%: 2.7 (1—.3) = 1.89. Se usará un motor de 2 H. P.

Orientándonos en substancias similares supondremos una conductividad

Kcal

térmica: K = .11

hr. m² °c/m

Para marmitas con agitadores:

$$\frac{h D}{K} \left(\frac{c u}{K} \right)^{1/3} \frac{U_s}{u} .14 \frac{L^3 NP}{u} .667$$

Kcal

h = coeficiente de película

hr. m² Δ °c

D = diámetro del recipiente en metros = .635

Kcal

K = conductividad térmica = .11

hr. m² °c/m

Kcal

Cp = capacidad calorífica = .5

Kg. °C

u = viscosidad a la temperatura promedio de la masa = c. p. X 3.6

Kg masa

hr. m

us = viscosidad a la temperatura del metal.

L = longitud de la paleta en metros = .475

N = velocidad r.p. h = 14,400

Kg masa

P = densidad = 1,200

m³

Para el calentamiento se usará vapor seco y saturado a 4.22 Kg/cm²

Temp 144.85 °C. p .448 kg/m³, Entalpia vap = 654.3

Kcal

Kcal

Entalpia del líquido 145.62

Kg

Kg

Temperatura promedio entre 20 y 110°C: $T = \frac{110 + 20}{2} = 65 \mu 65^{\circ}\text{C}$

$Q = cp \Delta T = 207.96 (1.5) (110 - 20) = 9,400 \text{ Kcal.}$

Al reactor se le acondicionará una base para la flecha de 10.16 cms. de diámetro (4").

Area de transmisión de calor $= \pi [(1.317)^2 - (.05)^2] + \pi (.635) (.55) = 1.4 \text{ m}^2.$

Tiempo necesario para elevar la temperatura de 20 a 110 °C:

$Q = U A \Delta T \text{ Tiempo} = \frac{9,400}{295 \times 1.4 \times 70.5} = .324 \text{ hrs} = 19.5 \text{ minutos}$

Gasto de calor: $\frac{9,400}{.324} = 29000 \text{ Kcal/hr.}$

$360 \text{ c.p.} = 1296 \frac{\text{Kg masa}}{\text{hr. m}}$

La temperatura del metal será aproximadamente 142 °C. y extrapolando en la gráfica, la viscosidad será aproximadamente: $U_s = 200 \text{ c.p. Kcal}$

Substituyendo en la fórmula y despejando $h = 295 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr. m}^2 \text{ } ^{\circ}\text{C}}$

Para encontrar la h del vapor usariamos la ecuación de Nusselet para tubos verticales y vapor que se condensa. Este cálculo no es necesario puesto que la h del vapor da valores muy altos y serian despreciables comparando con la h ya encontrada. Se desprecia la resistencia del metal. Así queda que: $U = \frac{1}{\frac{1}{295} + \frac{1}{h}} = 295 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr. m}^2 \text{ } ^{\circ}\text{C}}$

metal. Así queda que: $U = \frac{1}{\frac{1}{295} + \frac{1}{h}} = 295 \frac{\text{Kcal}}{\text{hr. m}^2 \text{ } ^{\circ}\text{C}}$

Cantidad de calor para elevar la masa de 20 °C a 110 °C:

$\text{H}_2\text{O por eliminar: } 54.8 (0.04) \text{ óxido } + 117.4 (0.0035) \text{ Acido } + 54.8 (0.076) \text{ reacción. Total } = 6.74 \text{ Kgs.}$

En el reactor se dejará para el vapor un espacio anular de 2.54 cms.

Se mantendrá la mezcla a 110°C con agitación por espacio de unos 10 minutos, para tener la seguridad de haber eliminado el agua en su totalidad.

El vapor condensado se recirculará a la caldera.

Conectado al espacio anular del reactor se instalará una trampa de vapor.

GROSOR DE LA LAMINA DEL DIGESTOR

$$\text{Para cilindro de paredes delgadas } T = \frac{P D}{2 S}$$

S = fatiga del fierro (1200 Kg/cm²); tomando un factor de seguridad de 4 $S = \frac{1200}{4} = 300 \text{ Kg/cm}^2$ D = diámetro interno = 63.5 cms.

P = presión interna: Vapor: 160 psia $\frac{4.22 \text{ Kg.}}{\text{cm}^2}$ abs; 4.22 = 1.03

= 3.19 Kg/cm² manométrica.

$$T = \frac{3.19 \times 63.5}{600} = 0.34 \text{ cms; se usará lámina de (3/16") 0.475 cms.}$$

CALCULO DEL AISLANTE:

Supondremos en la parte externa del aislante 30°C; si la temperatura interna del aislante la dejamos la del vapor (144.85 °C), despreciando la resistencia de la película y metal, obtendremos un margen de seguridad.

Supondremos que se pierde de calor un 10% del total o sean 2.400 X .10 = 940 Kcal. Si las pérdidas son proporcionales a las áreas se obtendrá:

Area lateral = $\pi \times .6935 \times .55 = 1.2 \text{ m}^2$ Area de la base = $\pi (R^2 - r^2)$
 = $\pi [(1.3477)^2 - (.05)^2] = .385 \text{ m}^2$ Area total = 1.585 m^2
 $\frac{940 \times 1.2}{1.585} = 710 \text{ Kcal}$ ó sea $\frac{710}{.324} = 2190 \text{ hr.}$

Se escoge como aislante Magnesia de 85% (208 Kg/m³)

$\frac{144.85 \times 30}{2} = 82.425^\circ\text{C}$ $K_{av} = .054$ $\frac{\text{Kcal}}{\text{hr. m}^2 \text{ }^\circ\text{C/m}}$
 $\frac{2.73 \text{ LK } \Delta T}{\log_{10} \frac{D_2}{D_1}}$ Substituyendo: $\log \frac{D_2}{D_1} = .00422$
 $\frac{D_2}{D_1} = 1.009$

$D_2 = 1.009 (69.53) = 70.2$ Grossor: $70.2 - 69.53 = 0.67 \text{ cms.}$

DIAMETRO DE LA FLECHA DEL AGITADOR

$H. P. = \frac{NS D^3}{321,000}$

$N = r. p. s = 4$

$S = \text{esfuerzo cortante} = 55,000 \frac{\text{lbs.}}{\text{in}^2}$

$H. P. = 2$

Usando según la A.S.M.E. un factor de seguridad = .6

$D^3 = \frac{2 \times 321,000}{4 \times 55,000 \times .6} = 4.87$ $D = 1.7'' = 4.3 \text{ cms.}$

FILTRACION

$$54 (100 - 98.2)$$

$$\text{Cantidad de sólidos por filtrar} \frac{\quad}{100} = .985 \text{ Kgs.}$$

$$\text{Densidad de la tierra húmeda comprimida: } 1,600 \text{ Kg/m}^3$$

$$\text{Naftenato menos el H}_2\text{O: } 207.96 - 6.74 = 201.22 \text{ Kgs.}$$

Se usará Solwaflok de filtro ayuda en la cantidad de .5 Kg./10ft² de área filtrante.

$$\text{La densidad del filtro ayuda es de } .18 \text{ gm/cm}^3 = 180 \text{ Kg/m}^3.$$

Según catálogo, un filtro Prensa de (12" X 12" X 1") 30.48 X 30.48 X 2.54 cms. posee una área filtrante de 1.7 ft² y un volumen de 0.71 ft³ = .002 m³ por marco, con una capacidad de .019 m³/ft²hr., a una

$$\text{presión de } 1.05 \frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2} \text{ (15 lbs/in}^2\text{)}. \text{ El equivalente de la capacidad en}$$

$$\text{kilos es de } .019 \times 1200 = 22.8 \text{ Kg/ft}^2 \text{ hr.}$$

$$\text{Volumen de sólidos} = \frac{.985}{1,600} = .000613 \text{ m}^3; \text{ en seis cargas se-}$$

$$\text{rían: } .003678 \text{ m}^3.$$

$$\text{Cada marco ocupará de filtro ayuda: } \frac{.5 \times 1.7}{180 \times 10} = .000473 \text{ m}^3.$$

$$\text{Volumen disponible por marco: } .002 - .000473 = .001527 \text{ m}^3.$$

$$\text{No. de marcos: } \frac{.003678}{.001527} = 2.4. \text{ Se acondicionarán 3 marcos.}$$

Tiempo de filtración por carga:

$$\text{Area de filtración total: } 3 \times 1.7 = 5.1 \text{ ft}^2 = 0.475 \text{ m}^2.$$

$$\text{Tiempo: } \frac{201.22}{22.8 \times 5.1} = 1.73 \text{ hrs} \approx 1 \text{ hora } 45 \text{ minutos, por cada carga.}$$

CALCULO DE LA POTENCIA DE LA CALDERA

$$\text{H. P.} = \frac{m (H - h)}{E \times 970.3 \times 34.5} \quad \text{Según la ASME}$$

m = peso del vapor en lbs/hr.

H = entalpía del vapor en Btu/lb

h = entalpía del agua de alimentación Btu/lb

E = eficiencia de la caldera.

Usamos vapor seco y saturado a 60 Psia con las siguientes constantes:

H = 1177.6 Btu/lb; volumen específico del vapor: 7.175 ft³/lb

h_c = entalpía del condensado = 262.09 Btu/lb

Color empleado: reactor: 29,000 Kcal/hr., Pérdidas: $\frac{940}{.324}$ $\frac{\text{Kcal}}{\text{hr.}}$

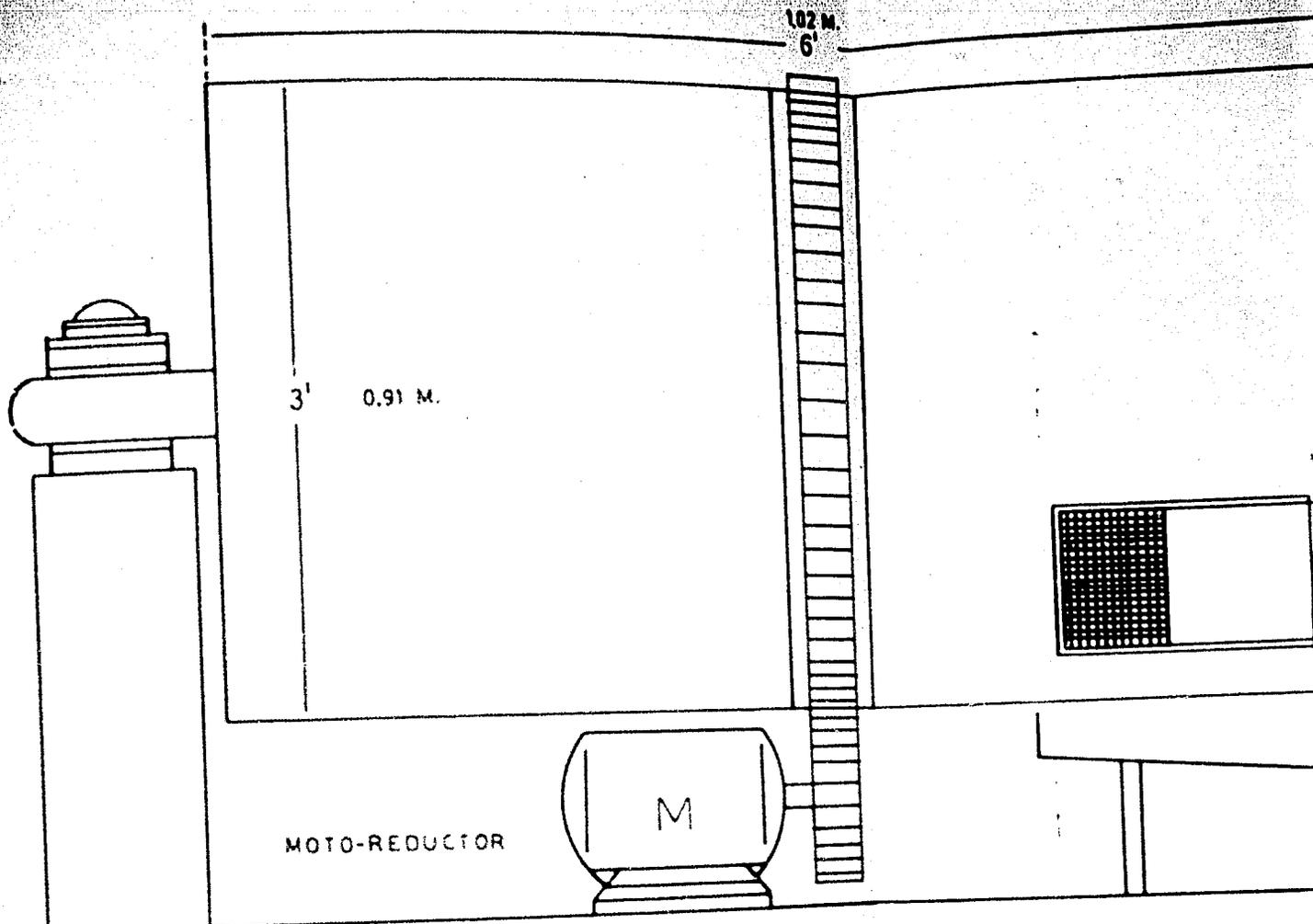
Total: 31,900 Kcal/hr., que equivalen a 126,500 Btu/hr.

$$m = \frac{126,500 \text{ Btu/hr}}{(1177.6 - 262.09) \text{ Btu/lb}} = 138.5 \text{ lbs/hr} \quad E = 0.7$$

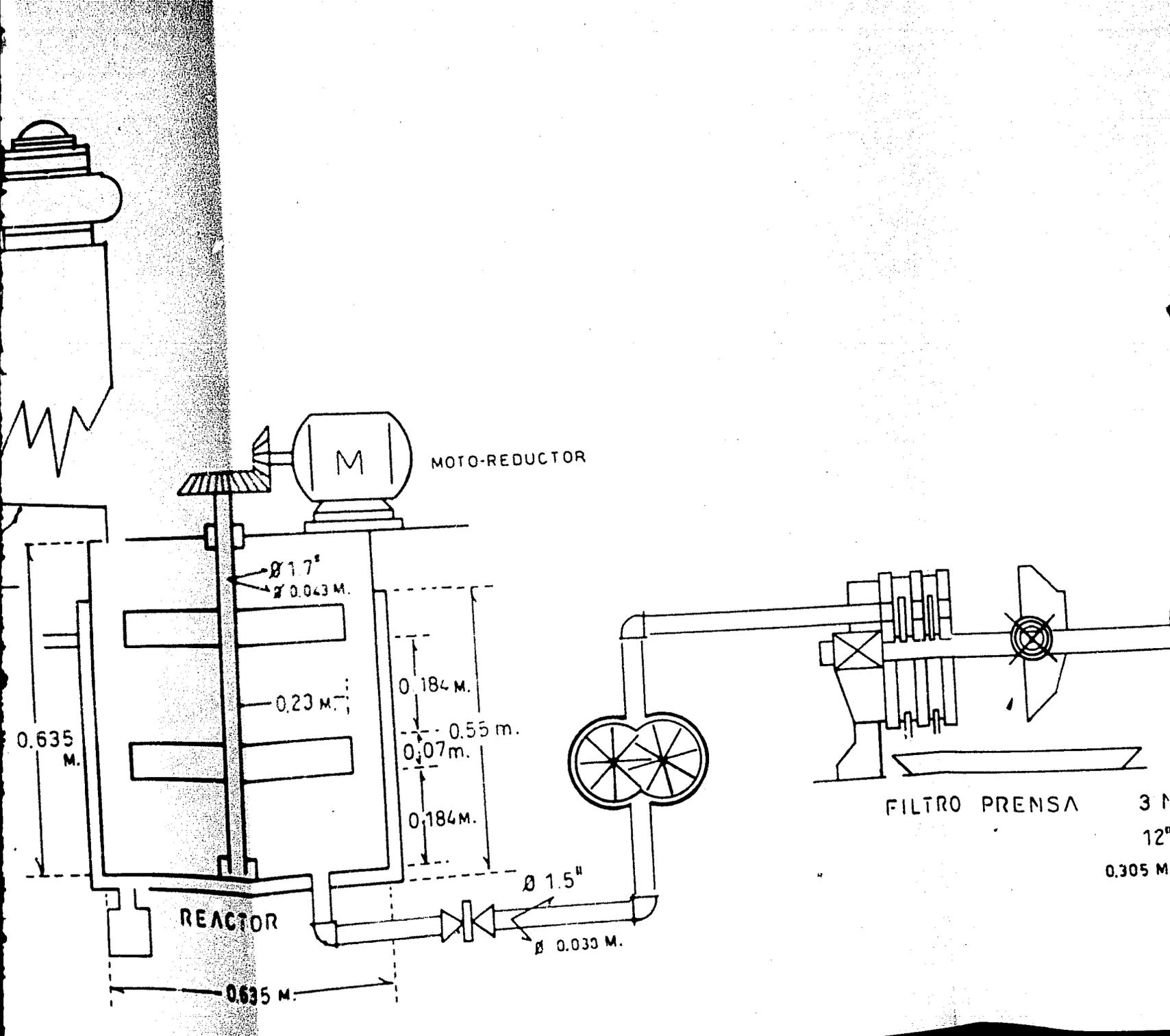
Si alimentamos la caldera con agua a 20°C, la entalpía correspondiente es 36 Btu/lb.

$$\text{H. P.} = \frac{138.5 (1177.6 - 36)}{.7 \times 970.3 \times 34.5} = 6.77 \text{ H. P.} \quad \text{Se usará una caldera}$$

de 10 H. P.



MOLINO DE BOLAS



MOTO-REDUCTOR

M

$\varnothing 17''$
 $\varnothing 0.043 \text{ M.}$

0.23 M.

0.184 M.

0.55 M.

0.07 M.

0.184 M.

0.635 M.

REACTOR

$\varnothing 1.5''$

$\varnothing 0.033 \text{ M.}$

FILTRO PRENSA

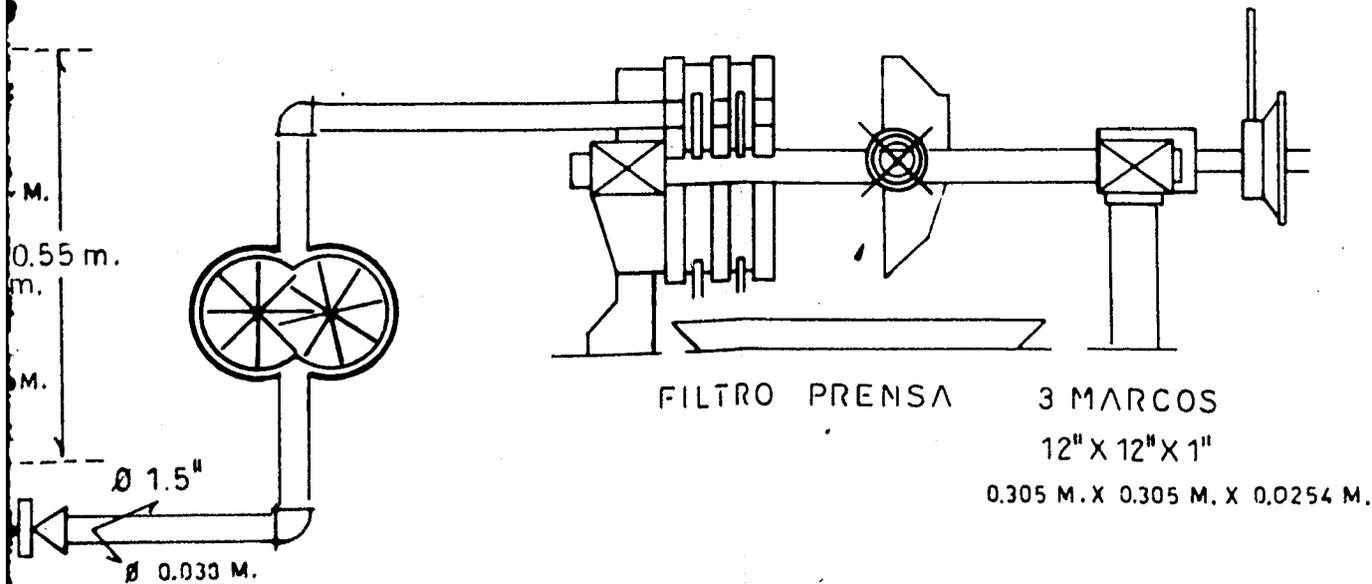
3 M

12''

0.305 M

0.635 M.

MOTO-REDUCTOR



FILTRO PRENSA

3 MARCOS

12" X 12" X 1"

0.305 M. X 0.305 M. X 0.0254 M.

COMBUSTIBLE

El diesel tiene un poder calorífico de unos 19,000 Btu/lb.

Calor total necesario: 126,500 Btu/hr. y 138.5 libras de vapor por hora. Suponiendo que las pérdidas en la caldera por combustión incompleta, por radiación, conducción, convección, etc., son 30%, ocuparemos por carga de 200 Kg. de naftenato de plomo, una cantidad de combustible igual a:

$$(1177.6-36) 138.5 \times 0.324 \times 1.3$$

$$\frac{\quad}{19,000} = 3.5 \text{ lbs.} = 1.58 \text{ Kgs.} = 1.8 \text{ lts.}$$

$$= 0.475 \text{ galones.}$$

El quemador que se usará tiene un gasto de 2.5 gal/hr. y si se supone que la caldera necesita media hora para calentarse y pueda empezar a producir vapor, se gastará de diesel 1.25 galones más; por lo tanto el gasto diario de combustible será: $1.25 + 0.475 = 1.725$ galones = 6.52 lts.

CAPITULO VII

BALANCE ECONOMICO

Precio de un molino de bolas	\$ 20,000.00
Motr (PINSAL) de 5 H. P. para el molino	\$ 1,644.00
682 Kgs. de bolas de porcelano a \$ 16.50 el kilo	\$ 11,253.00
Lámina para el reactor: 3.14 m ² (33.9 ft ²)	
Se usarán láminas de .915 X 2.44 m. (3 X 8 ft.), o sea de (24 ft. ²) 2.232 m ²	
Número de láminas necesarias $33.9/24 = 1.41$	
Se comprarán 2 láminas pesando 170 kilos, que a \$ 2.60 el Kg. importará:	\$ 442.00
Mano de obra a \$ 2.00 el kilo	\$ 340.00
Gasto del aislante e instalación	\$ 180.00
Motor de 2 H. P. para el agitador	\$ 1,240.00
Válvula de compuerta de 3.8 cm (1½")	\$ 174.00
Trampa de vapor (ZARCO) de 1.27 cm. (½")	\$ 255.00
Filtro prensa	\$ 4,000.00
Bomba de engranes MAP de 254. cms. (1")	\$ 500.00
Motor de 1 H. P. para la bomba de alimentación al filtro	\$ 944.00
Caldera de 10 H. P.	\$ 20,000.00
Quemador para diesel con motor de 1/6 H. P.	\$ 1,800.00
Bomba centrífuga de 2.54 cms. (1") para alimentar de agua a la caldera	\$ 500.00
Motor de 1 H. P. para la bomba alimentadora	\$ 944.00
Gasto de instalación, 20% del costo del equipo con excepción de las bolas	\$ 10,591.00
	<hr/>
	\$ 74,357.00

COSTO DIARIO DE MATERIA PRIMA

54.8 Kgs. de OPb a \$2.35 Kg	\$ 128.78
13.16 Kgs. de Tergitol NPX a \$ 12.50 Kg	\$ 164.50
117.40 Kgs. de A. Nafténico a \$ 5.30 Kg	\$ 622.22
22.6 Kgs. de gas nafta a \$ 1.03 Kg (80 cvs. lt.)	\$ 23.28
Total	<u>\$ 938.78</u>

COSTO DIARIO DE ENERGIA

Motor 5 H.P. 1 hrs. $5 \times 1 \times 0.746$	= 3.730 KWH (molino)
Motor 2 H.P. 0.5 hrs. $2 \times 5 \times 0.746$	= 0.746 KWH (agitador)
Motor 1 H.P. 1.75 hrs. $1 \times 1.75 \times 746$	= 1.300 KWH (filtro)
Motor 1/6 H.P. 0.7 hrs. $1/6 \times 0.7 \times 0.746$	= 0.087 KWH (quemador)
Motor 1 H.P. 0.34 hrs. $.34 \times 1 \times 0.746$	= 0.254 KWH (caldera)
Suma:	<u>6.117 KWH</u>

El KWH cuesta a razón de \$ 0.17, lo cual importará:	\$ 1.04
6.52 litros de diesel a \$ 0.35 el litro:	\$ 2.28
Total:	<u>\$ 3.32</u>

PERSONAL

Químico	\$ 70.00	diarios.
2 Obreros	\$ 60.00	diarios.
Mantenimiento del equipo anual: 4% del costo total	=	\$ 2,975.00

SUMA DE GASTOS DIARIOS

Amortización del equipo por 10 años:	$\frac{74,357.00}{10 \times 300}$	=	\$ 24.79
Materia prima			\$ 938.78
Energía y combustible			\$ 3.32
Químico			\$ 70.00
Dos obreros			\$ 60.00
Mantenimiento del equipo	$\frac{2,975.00}{300}$	=	\$ 9.71
	Total		\$ 1106.60
Costo unitario del producto	$\frac{1106.60}{200}$	=	\$ 5.53

CAPITULO VIII

CONCLUSIONES

El naftenato de plomo producido tiene un costo unitario menor que el comercial, pero de la manera como se plantea este trabajo, la producción no es costeable, porque agregando precios de envase, administración, etc., las ganancias son mínimas y no se justifica la inversión. Además el trabajo diario del equipo es sumamente escaso.

Como se observa en esta tesis, es posible en un turno de 8 horas producir 600 kilos de naftenato de plomo, de esta manera aumentaría la costeabilidad, pero se tendría que buscar mercado fuera de Guadalajara lo que es difícil debido a que en la región, las fábricas de pinturas se encuentran precisamente en esta ciudad.

Otra posibilidad de aumentar el margen de ganancias sería producir además de la sal de plomo, naftenatos de calcio, manganeso, cobalto y cobre. Quedaría además la iniciativa de buscar nuevas aplicaciones a los naftenatos y así lograr aumentar el comercio de dichos productos.

Como se puede observar en el balance económico, el ácido nafténico resulta bastante caro debido a que es necesario importarlo, pero si Petróleos Mexicanos obtuviese dicha substancia, se obtendría una gran economía. Pudiera además investigarse la manera de usar un humectante más barato, con lo que todavía disminuiría mucho el costo de manufactura del producto en cuestión.

En general, podemos concluir que es atractivo el resultado de poder obtener los naftenatos con tan escaso equipo y en un proceso relativamente sencillo, observando además perspectivas de un mejoramiento económico.

Como riesgo existe desde luego, que los naftenatos dejasen de usarse en pinturas debido al avance y modificaciones que sufren este tipo de industrias.

CAPITULO IX

B I B L I O G R A F I A

- 1.—"QUIMICA ORGANICA".
Fiesser y Fiesser; 2a. Edición, Editorial Grijalbo, S. A.; 1960.
- 2.—"PROTECTIVE AND DECORATIVE COATINGS"
Mattiello; Vol. I, John Wiley & Sons, Inc.; 1954.
- 3.—"METHODS OF ANALYSIS FOR PETROCHEMICALS"
E. R. Littmann.
- 4.—"PRINTING INKS"
Ellis Reinhold Publishing Corporation.
- 5.—"QUIMICA INDUSTRIAL"
G. Gini Lacorte; Librería Editorial "El Ateneo".
- 6.—"THE CHEMISTRY OF PETROLEUM DERIVATIVES"
Carleton Ellis; Vol. II; Reinhold Publishing Co.; 1937.
- 7.—"A.S.T.M. STANDARDS ON PAINT, VARNISH, LACQUER AND RELATED PRODUCTS"
Published by The American Society for testing Materials. 1955.
- 8.—"CHEMICAL PROCESS MACHINERY"
2nd. Edition; E. Raymond Riegel; Reinhold Publishing Co. 1953.
- 9.—"TECNOLOGIA QUIMICA VOL. IV"
Winnacher y Weingartner; Ed. Gustavo Gilli, S. A.
- 10.—"INDUSTRIAL CHEMICAL CALCULATIONS"
Heugen and Watson; John Wiley and Sons. 1955.
- 11.—"RESISTENCIA DE MATERIALES"
F. B. Seely; UTEHA. 1954.

- 12.—"PAINT AND VARNISH TECHNOLOGY"
William von Fischer; Reinhold Publishing, Co. 1948.
- 13.—"TERCITOL-UNION CARBIDE CHEMICALS" (Revista).
- 14.—"STEAM, AIR AND GAS POWER"
Severns, Degler, Miles; John Wiley & Sons.; 1958.
- 15.—"MANUAL DEL INGENIERO QUIMICO"
John H. Perry; UTEHA. 1959.
- 16.—"PRINCIPLES OF CHEMICAL ENGINEERING"
Walker, Lewis, McAdams and Gilliland; McGraw-Hill Book, Co.
1937.
- 17.—"INTRODUCTION TO CHEMICAL ENGINEERING"
Badger and Banchero; McGraw-Hill Book, Co. 1955.
- 18.—"AGENTES TENSOACTIVOS"
C.B.F.; Young; Editorial Aguilar, S. A. 1951.
- 19.—"METHOD OF PRODUCING A METAL NAPHTHENATE (Patente)".
- 20.—"SUBSTANTIALLY INSOLUBLE INK DRIER AND METHOD OF
PRODUCING THE SAME "PATENTE".
- 21.—"DRIER FOR COATING MATERIAL (PATENTE)".
- 22.—"PRODUCTION OF METALLIC DRIERS (PATENTE)".
- 23.—"MANUFACTURE OF LEAD-MANGANESE NAPHTHENATE (PA-
TENTE)".
- 24.—"CHEMICAL ABSTRACTS" (Revista).
- 25.—"INGENIERIA QUIMICA" (Revista).
- 26.—"CHEMICAL WEEK" (Revista).